

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-010399

(43)Date of publication of application : 25.01.1979

(51)Int. Cl.

C08G 65/28

(21)Application number : 52-074468 (71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO
LTD

(22)Date of filing : 24.06.1977 (72)Inventor : AKIMOTO SHINICHI
SUGINAKA AKINORI

(54) PREPARATION OF POLYALKYLENE GLYCOL DERIVATIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a polyalkylene glycol having high quality and free from unreacted alcohol and lower mole-addition compound, by the addition reaction of an alcohol with desired amount of an alkylene oxide, elimination of the unreacted alcohol, thereafter further addition reaction thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭54-10399

⑪Int. Cl.²
C 08 G 65/28

識別記号

⑫日本分類
26(5) H 131

庁内整理番号
7823-4J

⑬公開 昭和54年(1979)1月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ポリアルキレングリコール誘導体の製造法

⑯発明者 杉中昭典

鎌倉市笛田429

⑰特 願 昭52-74468

⑱出 願 人 日本油脂株式会社

⑲出 願 昭52(1977)6月24日

東京都千代田区有楽町1丁目10
番1号

⑳発明者 秋本新一

東京都渋谷区幡ヶ谷2-18-18

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアルキレングリコール誘導体の製造法

2. 特許請求の範囲

アルコールにアルキレンオキシドを付加してポリアルキレングリコール誘導体を製造する際に、アルキレンオキシドを1〜30モル付加した後、遠心分離または濾過または溶剤分別により未反応アルコールを除去し、その後さらにアルキレンオキシドを所望量まで付加することを特徴とするポリアルキレングリコール誘導体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリアルキレングリコール誘導体の製造法に関する。さらに詳しくは、未反応アルコールもしくはアルキレンオキシドの低モル付加体をほとんど含有しないポリアルキレングリコール誘導体の製造法に関する。

各種アルコールにアルキレンオキシドを付加す

る反応は公知であり、アルキルエーテル型非イオン性界面活性剤と称されているエチレンオキシドの付加体をはじめとして、様々な誘導体が乳化剤や消泡剤として様々な用途に使用されている。しかし公知の方法に準じて行なうと、例えば石井鑑郎著「非イオン界面活性剤」(誠文堂新光社、昭和37刊)、42ページに示されているように、未反応アルコールまたは低モル付加体の残存が避けられない。この未反応アルコールまたは低モル付加体の存在は、通常の用途ではその問題にはならないが、高度な性能を要求される用途では大きな問題となる。例えば乳化剤として使用する場合は、未反応アルコールや低モル付加体は油分として働らくために使用量を増加しないと安定な乳化物が得られないという問題がある。また消泡剤については未反応アルコールが存在すると持続力が落ちるという問題がある。化粧品や医薬部外品等の人体への影響が問題となる分野では、例えば「フラグレンス・ジャーナル」第1巻第2号46〜47

ページに示されているように、アルコールのアルキレンオキシド付加体の皮膚刺激は低^{モル付加}~~付加~~体のはうが強く、このような化合物を含有したままで使用することは不可能である。しかも^{大々}上記の目的に使用されるポリアルキレングリコール誘導体は、比較的分子量が^{大々}高く沸点も高いアルコールを原料として使用するので、蒸留等の簡単な操作では未反応アルコールを除去するのが困難である。

発明者らはこの問題の解決方法について鋭意検討した結果、未反応アルコールもしくは低^{モル付加}~~付加~~体^{ポリ}をほとんど含有しないポリアルキレングリコール誘導体を製造する方法を見出した。

本発明はアルコールにアルキレンオキシドを付加してポリアルキレングリコール誘導体を製造する際に、アルキレンオキシドを1~30モル付加した後、遠心分離または^{大々}戸過または溶剤分別により未反応アルコールを除去し、その後さらにアルキレンオキシドを所望量まで付加することを特徴とする^{ポリ}アルキレングリコール誘導体の製造法であ

- 3 -

る。モル、プロピレンオキシドもしくはさらに炭素数の多いアルキレンオキシドでは1~30モル程度が適当である。この程度までアルキレンオキシドを付加すると付加物の凝固点が低下するので、反応物をアルコールの沸点以下でかつ付加物の沸点以上の温度に冷却すると未反応アルコールが析出してくる。この析出したアルコールは上記の温度下で遠心分離もしくは戸別すれば容易に除去することができる。この場合、遠心分離の条件は、2000~20000rpm程度が適当であり、戸過は吸引、加圧のいずれがでもよく、戸過助剤を使用してもよい。またソルビトールやペンタエリスリトールのように水に溶け易いアルコールの場合は、アルキレンオキシド付加物と未反応アルコールの溶解性の差を利用して溶剤分別することもできる。溶剤としてヘキサン、トルエン、ベンゼンなどの無極性有機溶剤が使用できる。

未反応アルコールの除去法は上述の三つの方法のどれで行っても実質的な差はない。

- 5 -

る。

本発明で使用する原料のアルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の単独またはそれらの混合物、あるいはそれらのガーベット法による二量体アルコール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジペンタエリスリトール、グリセリン飽和脂肪酸部分エステル、ペンタエリスリトール飽和脂肪酸部分エステル、ソルビタン飽和脂肪酸部分エステル等があり、融点が20℃以上のアルコールが好ましい。

アルキレンオキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどがある。

アルキレンオキシドの付加反応は、アルコールに触媒を添加し、温度80~170℃、圧力10kg/cm²以下の条件で行う。最初の反応で付加するアルキレンオキシドの付加量は、アルコールによっても異なるが、エチレンオキシドでは1~10

- 4 -

未反応アルコールを除去したアルキレンオキシド付加物は、ついでさらに所望の付加量(5~120モル)までアルキレンオキシドを付加した後、触媒を除去して製品とする。

本発明の方法で得たポリアルキレングリコール誘導体は、未反応アルコールもしくは低^{モル付加}~~付加~~体^{ポリ}をほとんど含有していないので、乳化剤や清液剤として極めて優れた性能を有していると共に、皮膚刺激性も全くない。

以下実施例によつて本発明を説明する。(各は重量比を示す)

- 6 -

実施例 1

ステアリアルアルコール（融点 58°C ） 270g と触媒としてカセイカリ 5g を 1L 容のオートクレーブにとり、 100°C まで加熱し、窒素ガスを吹込んで空気を追い出した後、 $1\text{kg}/\text{ml}$ にセットする。 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 $1\sim 7\text{kg}/\text{ml}$ の条件で 170g のプロピレンオキシドを1時間で滴下し、30分熟成を行なう。その後 30°C に冷却し、その温度に2時間保つ。こうすることにより、未反応アルコールが析出する。析出した未反応アルコールを $30\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 15000 r.p.m. で30分間遠心分離を行なつて除き、 420g の反応生成物を得た。この反応生成物を再びオートクレーブにとり、窒素ガス置換を行ない同様の条件で 300g のプロピレンオキシドを2時間で滴下し、30分熟成を行なつた。その後触媒をリン酸で中和した後、 30 mmHg で1時間脱水し、析出した塩を分別して、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-O-(C}_3\text{H}_5\text{O)}_8\text{-H}$ で示される化合物 700g を得た。得られた化合物中の未反応ア

ルコールをガスクロマトグラフィーで定量したところ 0.1% 以下であつた。従来法、すなわち反応の途中で未反応アルコールを除去するための遠心分離を行なわないで製造した $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-O-(C}_3\text{H}_5\text{O)}_8\text{-H}$ に相当する化合物中には、 3.5% のステアリアルアルコールが検出された。

また、両サンプルを 0°C の冷蔵庫に24時間放置したところ、従来法による化合物では析出物が認められたが、実施例による化合物には変化がなかった。

実施例 2

ラウリアルアルコール（融点 24°C ） 186g と触媒としてカセイカリ 3g をとり、実施例1と同様に処理した後、同様の条件で 220g のエチレンオキシドを2時間で滴下し、30分熟成を行なつた。生成物を 15°C まで冷却し、その温度に2時間保つ。析出した未反応アルコールを $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ で分別して 370g の反応生成物を得た。実施例1と同様にして、さらに 180g のエチレ

- 7 -

- 8 -

ンオキシドを2時間で滴下し、30分熟成を行なつた後実施例1と同様に処理して、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_9\text{-H}$ にて示される化合物 530g を得た。

実施例1と同様に未反応アルコールの定量を行なつたところ 0.2% であり、従来法（未反応アルコールを分別しない方法）による化合物では 4.8% であつた。

実施例 3

136g のペンタエリスリトール（融点 200°C 以上）と触媒のカセイカリ 5g を 5L オートクレーブにとり、実施例1と同様にして、 1200g のプロピレンオキシドを3時間で滴下し、30分熟成した。この反応生成物を 60°C に冷却し、 1L のヘキサンと 0.5L の水を加え、十分にかく拌した後、 60°C に1時間放置する。未反応アルコールは水層へ移行するので、分離した水層を除去し、カセイカリ 8g を加え、 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 30 mmHg 以下の条件で2時間脱溶剤を行なつた。次いで実施例1と同様の条件で 1200g のプロ

ピレンオキシドを滴下し、30分間熟成した後実施例1と同様に処理して $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-O-(C}_3\text{H}_5\text{O)}_{10}\text{-H}$ にて示される化合物 2300g を得た。実施例1と同様に未反応アルコールの定量を行つたところ 0.1% 以下であり、従来法（未反応アルコールを分別しない方法）では 2.0% であつた。
比較試験例1

実施例3で合成した化合物（本発明品）と従来法により製造した同一の化学式にて示される化合物（従来品）とについて下記の条件で消泡テストを行なつた。

ボールフィルターを底部に設置した 1L 容メスシリンダーに 0.005% ロジン酸石けん水溶液を 300 ml とり、 30°C でボールフィルターより 3 L/分 の流量で3時間通気する。消泡剤は通気開始後泡量が 300 ml になつた時点で 100 ppm 添加した。その結果を表1に示す。

- 9 -

- 10 -

表 1 消泡テスト結果

	添加 直後	5 分後	30 分後	60 分後	90 分後	120 分後	150 分後	180 分後
本発明品	20	20	20	30	30	40	40	50
従来品	20	20	30	50	70	80	100	120
無添加	噴出 300	-	-	-	-	-	-	-

数値は発泡量をmlで表わした。

表 1 から明らかなように本発明品は従来品より消泡力の持続時間が著しく長い。

比較試験例 2

実施例 2 で合成した化合物（本発明品）と従来法により得た化合物（従来品）の 2 つの試料を用いて以下に示す方法で乳化テストを行なった。

〔方法 A〕

40g の流動パラフィンに 2g の試料を溶かし 50℃ の水を 58g 加えて乳化した。その後 24 時間室温に放置してエマルジョンの状態を観察した。

特開昭54-10399(4)

〔方法 B〕

40g の流動パラフィン、4g の融点約 40℃ の固型パラフィン、4g のステアリン酸、3g の試料を 60℃ に加熱して溶かし、50℃ の水 49g を加えて乳化した後冷却してゲルを得た。このゲルを 10 日間室温に放置した後ゲルの状態を観察した。

両方のテスト結果を表 2 に示す。

表 2 乳化テスト結果

	方法 A	方法 B
本発明品	製造直後と同じ状態	製造直後と同じ状態
従来品	約 10ml の水が分離した	結晶が析出した。

表 2 から明らかなように本発明品は従来品より優れた乳化性能を有している。

特許出願人

日本油脂株式会社